

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2003-073520
(43)Date of publication of application : 12.03.2003

(51)Int.CI. C08L 33/10
B32B 27/30
C08J 5/18
// (C08L 33/10
C08L 51:04)

(21)Application number : 2001-220115 (71)Applicant : KANEKA FUCHI CHEM IND CO LTD
(22)Date of filing : 19.07.2001 (72)Inventor : DOI NORIHITO
MATSUMURA YOICHI
MATSUMOTO SHIGEMI

(30)Priority
Priority number : 2001184433 Priority date : 19.06.2001 Priority country : JP

(54) ACRYLIC FILM AND ITS LAMINATE

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a film causing little stress-whitening, having high surface hardness and rigidity and excellent in transparency when laminated on a plastic molding or the like.

SOLUTION: This film is obtained by molding a resin composition comprising an acrylic graft copolymer and a methacrylic graft copolymer, wherein the content of acrylic ester-based rubber-like polymer is 5–20 wt.%, the average particle diameter of the acrylic ester-based rubber-like polymer is 500–2,000 Å and the relation between the average particle diameter d (Å) and the amount w (wt.%) of crosslinking agent used in the acrylic ester-based rubber-like polymer satisfies the formula $0.002d \leq w \leq 0.005d$, the graft rate of the acrylic graft copolymer is 30–200% and the reduced viscosity of the methyl ethyl ketone-soluble of the resin composition is 0.2–0.8 dl/g.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's

decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2003-73520

(P2003-73520A)

(43)公開日 平成15年3月12日 (2003.3.12)

(51)Int.Cl.⁷
C 08 L 33/10
B 32 B 27/30
C 08 J 5/18
// (C 08 L 33/10
51:04)

識別記号
CEY

F I
C 08 L 33/10
B 32 B 27/30
C 08 J 5/18
C 08 L 51:04

テーマコード(参考)
4 F 071
A 4 F 100
CEY 4 J 002

審査請求 未請求 請求項の数3 OL (全6頁)

(21)出願番号 特願2001-220115(P2001-220115)

(22)出願日 平成13年7月19日 (2001.7.19)

(31)優先権主張番号 特願2001-184433(P2001-184433)

(32)優先日 平成13年6月19日 (2001.6.19)

(33)優先権主張国 日本 (JP)

(71)出願人 000000941

鐘淵化学工業株式会社
大阪府大阪市北区中之島3丁目2番4号

(72)発明者 土井 紀人
兵庫県高砂市高砂町沖浜町2-63

(72)発明者 松村 陽一
兵庫県高砂市緑丘2-9-5

(72)発明者 松本 篤美
兵庫県明石市山下町10-35

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 アクリルフィルムおよびその積層品

(57)【要約】

【課題】 プラスチックの成型体等に積層されたとき応力白化が少なく、表面硬度や剛性が高く、かつ透明性に優れたフィルムを提供する。

【解決手段】 アクリル系グラフト共重合体とメタクリル系共重合体とかなる樹脂組成物であって、アクリル酸エステル系ゴム状重合体の含有率が5~20重量%、アクリル酸エステル系ゴム状重合体の平均粒子径が500~2000Å、アクリル酸エステル系ゴム状重合体の平均粒子径d(Å)とアクリル酸エステル系ゴム状重合体に用いられる架橋剤の量w(重量%)との関係が次式をみだし $0.002d \leq w \leq 0.005d$ 、アクリル系グラフト共重合体のグラフト率が30~200%で、且つ、樹脂組成物のメチルエチルケトン可溶分の還元粘度が0.2~0.8dl/gである樹脂組成物を成型してなるフィルム。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 (A) アクリル酸エステル系ゴム状重合体を含むアクリル系グラフト共重合体と (B) メタクリル酸メチルを80重量%以上含有するメタクリル系重合体とかなる樹脂組成物であって、(1) アクリル酸エステル系ゴム状重合体の含有量が5~20重量%、*

$$0.002d \leq w \leq 0.005d$$

(4) アクリル系グラフト共重合体(A)のグラフト率が30~200%、かつ(5)樹脂組成物のメチルエチルケトン可溶分の還元粘度が0.2~0.8dl/gである樹脂組成物を成形してなるフィルム。

【請求項2】 請求項1記載のフィルムを積層した積層品。

【請求項3】 請求項2記載の積層品が射出成形により製造されたものであるアクリル積層品。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は特定のアクリルフィルム及びアクリルフィルム積層品特に射出成形品に関する。

【0002】

【従来の技術】プラスチックス、金属製品等の表面を加飾する方法として、直刷り法や転写法がある。しかし、直刷り法は複雑な形状を有する成形品には不適であり、転写法ではコストが高いという課題があった。低成本で加飾を付与する方法として、アクリル樹脂などのフィルムを前工程で真空成形等により成形した後、または成形せずに射出成形金型にインサートし基材樹脂を射出成形するインモールド成形法がある。この用途に適したアクリル系フィルムについて種々提案されている。例えば、特開平8-323934号では可塑性重合体の還元粘度、ゴム含有重合体の粒子径、ゴム含有量などが記載されている。また、特開平10-279766号や特開平10-306192では、アクリル系重合体の還元粘度、多層構造アクリル系重合体の含有量が記載されてい※

$$0.002d \leq w \leq 0.005d$$

(4) アクリル系グラフト共重合体(A)のグラフト率が30~200%、かつ(5)メチルエチルケトン可溶分の還粘度0.2~0.8dl/gである樹脂組成物を成形してなるアクリルフィルムである。

【0005】

【発明の実施の形態】本発明に用いられる樹脂組成物(C)は、アクリル酸エステル系ゴム状重合体を含むアクリル系グラフト共重合体(A)とメタクリル酸メチルを80重量%以上含有するメタクリル系重合体(B)とかなるものであり、アクリル系グラフト共重合(A)とメタクリル系重合体(B)をそれぞれ重合してこれらを混合して得ることができるが、製造に際しては同一の反応機でアクリル系グラフト共重合体(A)を製造した後、メタクリル系重合体(B)を続けて製造することも

* (2) アクリル酸エステル系ゴム状重合体の平均粒子径が500~2000Å、(3) 上記アクリル酸エステル系ゴム状重合体の平均粒子径d(Å)とアクリル酸エステル系ゴム状重合体に用いられる架橋剤の量w(重量%)との関係が次式を満たし、

$$d : \text{Å} \quad w : \text{重量\%}$$

※る。これらのフィルムは表面硬度、透明性、フィルム成形性が優れている旨記載されている。しかしながら、フィルムの応力白化については何も記載されていない。即ち、これらフィルムは本用途において、複雑な形状の成形品にフィルムを積層する場合、コーナー等に応力が集中するため、フィルムが白化しやすくなり、商品価値を著しく低下させる。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】そこで本発明者らは、応力白化が生じないフィルムを開発すべく鋭意検討した結果、特定のアクリル酸エステル系ゴム弹性体を用いた多層構造アクリル系重合体と、メタクリル系重合体とかなる樹脂組成物が、応力白化が少なく表面硬度も高く、透明性に優れ、耐候性に優れ、破断伸びも大きく、更にフィルム成形性、表面性にも優れることを見出し本発明に至った。

【0004】

【課題を解決するための手段】本発明はアクリル酸エステル系ゴム状重合体を含むアクリル系グラフト共重合体(A)とメタクリル酸メチルを80重量%以上含有するメタクリル系重合体(B)とかなる樹脂組成物であって、(1) アクリル酸エステル系ゴム状重合体の含有量が5~20重量%、(2) アクリル酸エステル系ゴム状重合体の粒子径が500~2000Å、(3) アクリル酸エステル系ゴム状重合体の粒子径dとアクリル酸エステル系ゴム状重合体に用いられる架橋剤量の使用量wとの関係が次式を満たし、

$$d : \text{Å} \quad w : \text{重量\%}$$

できる。混合する方法としてはラテックス状あるいはパウダー、ビーズ、ペレット等で混合が可能である。本発明に用いるアクリル系グラフト共重合体(A)はアクリル酸エステルを主成分とした架橋ゴム状重合体の存在下に(メタ)クリル酸エステル単量体を重合して得られる。アクリル酸エステル系ゴム状重合体は好ましくはアクリル酸エステル60~99重量%、他の共重合性ビニル系単量体0~30重量%および特定量の共重合性の架橋剤からなる単量体混合物を重合させてなるものである。単量体を全部混合して使用しても良く、また単量体組成を変化させて2段以上で使用してもよい。ここで用いられるアクリル酸エステルとしては、重合性やコストの点よりアルキル基の炭素数1~12のものを用いることができる。その具体例として、例えばアクリル酸メチ

ル、アクリル酸エチル、アクリル酸プロピル、アクリル酸ブチル、アクリル酸2-エチルヘキシル、アクリル酸n-オクチル等があげられ、これらの単量体は2種以上併してもよい。

【0006】共重合可能な他のビニル単量体としては耐候性、透明性の点より、メタクリル酸エステル類が特に好ましく、その具体例としては、例えばメタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸プロピル、メタクリル酸ブチル等があげられる。また芳香族ビニル類、その具体例としてはスチレン、メチルスチレン等があげられ、シアノ化ビニル類、その具体例としてはアクリロニトリル、メタクリロニトリル等があげられる。共重合可能な架橋剤の量はアクリル酸エステル系重合体の平均粒子径とともに応力白化、破断時伸びあるいは透明性に大きく影響する。すなわち、アクリル酸エステル系弹性体の平均粒子径 (d Å) と架橋剤量 (w重量%) が次式を満たすことが重要である。

$$0.002d \leq w \leq 0.005d$$

【0007】ゴム状重合体の平均粒子径は、500Å～2000Åである。好ましくは500Å～1600Å、より好ましくは500Å～1200Å、最も好ましくは600Å～1000Åである。500Å以下では破断時伸びや耐衝撃性等が低下し好ましくなく、2000Å以上では応力白化が生じやすくなったり、透明性が低下したりして好ましくない。

【0008】架橋剤の量は上記式に示される範囲が好ましく、この範囲外では応力白化が生じたり、破断時伸びが低下したり、透明性が低下したり、フィルム成形性が悪化したりして好ましくない。この目的で用いられる架橋剤は通常使用されるものでよく、例えば、アリルメタクリレート、アリルアクリレート、トリアリルシアヌレート、トリアリルイソシアヌレート、ジアリルフタレート、ジアリルマレート、ジビニルアジペート、ジビニルベンゼン、エチレングリコールジメタクリレート、ジェチレングリコールジメタクリレート、トリエチレングリコールジメタクリレート、トリメチルロールプロパントリメタクリレート、テトロメチロールメタンテトラメタクリレート、ジプロピレングルコールジメタクリレートおよびこれらのアクリレート類などを使用することができる。これらの架橋剤は2種以上使用してもよい。

【0009】アクリル系グラフト共重合体(A)は前記ゴム状重合体の存在下にメタクリル酸エステルを主成分とする単量体を重合させて得られる。好ましくは前記アクリル酸エステル系ゴム状重合体5～75重量部の存在下にメタクリル酸エステル95～25重量部を少なくとも1段以上で重合させることより得られる。この際アクリル酸エステル系ゴム弹性体にグラフト反応せずに未グラフトの重合体となる成分が生じる。この成分はメタクリル系重合体(B)の一部または全部を構成する。グラフト共重合体はメチルエチルケトンに不溶となる。ア

リル酸エステル系ゴム弹性体に対するグラフト率は30～200%で、好ましくは80～200%の範囲である。グラフト率が30%以下では透明性が低下したり、伸びが低下したりして好ましくなく、200%以上ではフィルム成形時の溶融粘度が高くなり、フィルム成形性が低下して好ましくない。グラフト反応に使用される単量体としては、メタクリル酸エステル、アクリル酸エステル等であり、具体例としては前記アクリル酸エステル系ゴム弹性体に使用したものが使用可能である。メタクリル酸エステルの使用割合は50重量%以上が好ましい。50重量%以下では得られるフィルムの硬度や剛性が低下して好ましくない。本発明に使用されるメタクリル系重合体(B)はメタクリル酸メチルを重合成分として80重量%以上含有するものである。メタクリル酸メチルが80重量%以下では得られるフィルムの硬度や剛性が低下して好ましくない。

【0010】本発明の樹脂組成物(C)のアクリル系ゴム弹性体の含有量は5～20重量%が好ましく、10～20重量%がより好ましい。5重量%以下では得られるフィルムの伸びが低下したり、応力白化が生じやすくなり好ましくない。20重量%以上では得られるフィルムの硬度、剛性が低下して好ましくない。本発明の樹脂組成物(C)のメチルエチルケトン可溶分の還元粘度は0.2～0.8dl/gである。0.2dl/g以下では得られるフィルムの伸びが低下したり、耐溶剤性が低下して好ましくなく、0.8dl/g以上では、フィルム成形性が低下して好ましくない。本発明の樹脂組成物(C)のアクリル系グラフト共重合体(A)とメタクリル系重合体(B)の製造方法は特に限定されるものでなく、乳化重合法、懸濁重合法、塊状重合法等が適用可能である。

【0011】乳化重合法においては、通常の重合開始剤が使用される。具体例としては、例えば過硫酸カリウム、過硫酸ナトリウムなどの無機過酸化物や、クメンハイドロバーオキサイド、ベンゾイルバーオキサイドなどの有機過酸化物、更にアゾビスイソブチロニトリルなどの油溶性開始剤も使用される。これらは単独又は2種以上組み合せ用いられる。これらの開始剤は亜硫酸ナトリウム、チオ硫酸ナトリウム、ナトリウムホルムアルデヒド、スルフォキシレート、アスコロビン酸、硫酸第一鉄などの還元剤と組み合せた通常のレドックス型重合開始剤として使用してもよい。前記乳化重合に使用される界面活性剤にも特に制限はなく、通常の乳化重合用の界面活性剤であれば使用することができる。例えば、アルキル硫酸ソーダ、アルキルベンゼンスルфон酸ソーダ、ジオクチルスルホカク酸ナトリウム、ラウリン酸ソーダなどの陰イオン性界面活性剤や、アルキルフェノール類とエチレンオキサイドとの反応生成物などの非イオン性界面活性剤などが示される。これらの界面活性剤は单独で用いてもよく、2種以上併用してもよい。このよう

な共重合体により得られる重合体ラテックスから、通常の凝固と洗浄により、またはスプレー、凍結などによる処理により樹脂組成物が分離、回収される。

【0012】本発明のアクリル酸エステル系樹脂組成物は特にフィルムとして有効であり、例えば、通常の溶融押出し法であるインフレーション法やT型ダイ押出し法、あるいはカレンダー法、更には溶剤キャスト法等により良好に加工される。フィルムの厚みは、30～500μm程度が適当であり、50～300μmがより好ましい。

【0013】また、必要に応じ、樹脂組成物(C)をガラス転移温度以上の温度で、フィルム両面をロールまたは金属ベルトで同時に接融させて表面性のより優れたフィルムを得ることも可能である。

【0014】本発明の樹脂組成物(C)には、着色のための無機又は有機系の顔料、染料、熱や光に対する安定性を更に向上させるための抗酸化剤、熱安定剤、紫外線吸収剤、紫外線安定剤などを単独又は2種以上組み合せて添加してもよい。

【0015】

【実施例】以下に実施例により本発明を説明する。なお、実施例、参考例にある「部」は重量部、「%」は重量%を表す。また略号は次のとおりである。

【0016】OSA：ジオクチルスルホコハク酸ナトリウム

BA：アクリル酸ブチル

MMA：メタクリル酸メチル

CHP：キュメンハイドロバーオキサイド

t DM：ターシャリードデジルメルカブタン

EA：アクリル酸エチル。

【0017】特性、評価は次の方針、条件に従った。

【0018】アクリル酸エステル系ゴム弾性体の平均粒子径

フィルムをルテニウム染色し、透過型電子顕微鏡で観察し、500個の粒子径を測定した。

【0019】グラフト率(G)

参考例で製造したパウダーを、メチルエチルケトンに溶解させ、不溶分と可溶分に分離し、不溶分をグラフト分として次式により求めた。

*

水

OSA

エチレンジアミン四酢酸-2-ナトリウム

硫酸第一鉄

ソジウムホルムアルデヒドスルフォキシレート

200部

0.2部

0.001部

0.00025部

0.15部

脱酸素後、内温を60°Cにした後、表1に示した混合物(a)を10部/時間の割合で連続的に滴下し、その後30分間、後重合を行いアクリル酸エステル系弾性体を得た。重合転化率は99.5%であった。その後、ソジウムオクチルスルホサクシネット0.2部を仕込んだ後、表1に示した混合物(b)を12部/時間の割合で

連続的に滴下し、その後1時間後重合を行い、アクリル系グラフト共重合体(A)とメタクリル系重合体(B)を得た。重合転化率は99.0%、グラフト率は135%、メチルエチルケトン可溶分の還元粘度は0.35d1/gであった。得られたラテックスを酢酸カルシウムで塩析、凝固し、水洗、乾燥して樹脂粉末を得た。還元

* [0020] G = (不溶分の重量 - ゴム弾性体の重量 / ゴム弾性体の重量) × 100。

【0021】還元粘度

フィルムをメチルエチルケトンに溶解させ、可溶分を0.3%、N,N-ジメチルホルムアミドで30°Cで測定した。単位: d1/g。

【0022】引張強度、破断時伸びフィルムをJIS号型ダンベルに打抜き、23°Cでオートグラフにて引張スピード50mm/分のスピードで測定した。

10 単位: 引張強度はMP、破断時伸びは%。

【0023】透明性

フィルムを用い雲価をJISK6714に従って測定した。単位: %。

【0024】鉛筆硬度

フィルムを用いJISK5400に従って測定した。

【0025】フィルム成形性

フィルム成形を3時間行い、状況を観察し次の評価をした。

○: フィルムの厚みが均一で、切れずに成形できる

20 ×: フィルムの厚みが不均一またはフィルム切れが発生する。

【0026】フィルム表面性

1m²広さのフィルムの表面を観察し次の評価をした。

○: フィッシュアイ、ダイラン、焼けがほとんど認められない

△: フィッシュアイ、ダイラン、焼けのいずれかが認められる

×: フィッシュアイ、ダイラン、焼けのいずれかが著しい。

30 【0027】応力白化

23°Cでフィルムを180度曲げて、白化状態を観察し次の評価をした。

○: 白化が認められない

△: 白化がわずか認められる

×: 白化が著しい。

【0028】(参考例1)攪拌機付き8L重合機に次の物質を仕込んだ。

【0029】

粘度、グラフト率を測定し表1に示した。

【0030】(参考例2~9)参考例2、3、4、5、6、7、8及び9も表1に示す处方で参考例1と同様にして製造した。還元粘度、グラフト率を測定し表1に合*

*わせて示した。

【0031】

【表1】

		参考例								
		1	2	3	4	5	6	7	8	9
OSA(部)		0.20	0.15	0.24	0.28	0.26	0.26	0.20	0.05	0.20
混合物 a	(部)	16	18	14	30	30	30	16	30	16
	BA(%)	90	90	98	90	89	89	90	90	90
	MMA(%)	7.6	7.4	—	7.5	8	7.5	9.0	7.5	8.6
	AlMA(%)	2.4	2.6	2.0	2.5	3	3.5	1.0	2.5	2.4
	CHP(部)	0.06	0.06	0.05	0.09	0.09	0.09	0.06	0.09	0.06
混合物 b	(部)	84	82	86	70	70	70	84	70	84
	BA(%)	10	10	10	10	8	8	10	10	10
	MMA(%)	90	90	90	90	92	9.2	90	90	90
	CHP(部)	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3
	tDM(部)	0.28	0.30	0.25	0.25	0.25	0.25	0.28	0.30	0.60
還元粘度		0.35	0.32	0.38	0.32	0.39	0.39	0.34	0.28	0.15
グラフト率		135	140	125	120	150	165	110	115	28

(参考例10)同様に乳化重合でMMA 9.2%、BA 8%の単量体を用いて共重合体を製造した。得られたメタクリル酸エステル系共重合体の還元粘度は0.36 d l/gであった。

【0032】(参考例11)懸濁重合で製造したMMA-EA共重合体(住友化学株式会社製スミベックスE X; MMA約9.5%、EA約5%からなる重合体、還元粘度 0.30 d l/g)を用いた。

【0033】(実施例1~7及び比較例1~5)得られた重合体を用い表2に示す樹脂組成物100部に対し、

紫外線吸収剤として、チムビン1577(チバヌベシャルケミカル社製)1.5部、及び酸化防止剤としてスマライザーGM(住友化学社製)0.3部を混合し、ベント式押出し機で220°Cで押出しペレットを得た。得られたペレットをTダイ押出し機でダイス温度240°Cで成形し100μm厚みのフィルムを得た。このフィルムを用いて種々の物性を評価した。結果を表2に示した。

30 【0034】

【表2】

	実施例							比較例				
	1	2	3	4	5	6	7	1	2	3	4	5
樹脂組成物	参考例-1(部)	100										
	参考例-2		100									
	参考例-3			100								
	参考例-4				60	50			100			
	参考例-5						60					
	参考例-6							80				
	参考例-7								100			
	参考例-8									60	10	
	参考例-9											100
	参考例-10					50	40	40				90
	参考例-11					40						40
弹性体の粒子径												
架橋剤量												
ゴム量												
グラフト率												
還元粘度												
引張強度												
破断時伸び												
応力白化												
透明性												
鉛筆硬度												
フィルム成形性												
フィルム表面性												

【0035】

20℃ 時伸び、応力白化、透明性、表面高度及び表面性のバラ

【発明の効果】本発明のフィルムが引っ張り強度、破断＊ンスよく優れていることがわかる。

フロントページの続き

F ターム(参考) 4F071 AA33 AA77 AA88 AE02 AF14
AF25 AF30 BA01 BB06 BB09
BC01
4F100 AB01 AK01 AK25A AL01A
AL05A AN02A AT00B BA02
CA02A EH362 HB00 JK02
JN01
4J002 BG051 BN122 GF00

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- BLACK BORDERS**
- IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- FADED TEXT OR DRAWING**
- BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- SKEWED/SLANTED IMAGES**
- COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- GRAY SCALE DOCUMENTS**
- LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.